

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 301/32, B01D 3/32		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/33785
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. August 1998 (06.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT EP98 00480		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, ID, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Januar 1998 (29.01.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 03 627,9 31. Januar 1997 (31.01.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BESSLING, Bernd [DE/DE]; Saarlandstrasse 5, D-67269 Grünstadt (DE). HASSE, Hans [DE/DE]; Stelzenberger Weg 2, D-67661 Kaiserslautern (DE). PLÜCKHAN, Jürgen [DE/DE]; Bensheimer Ring 19b, D-67227 Frankenthal (DE). MAYER, Thomas [DE/DE]; Mandelring 53, D-67157 Wachenheim (DE). AUER, Heinz [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Strasse 12, D-68809 Neulußheim (DE).			
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			
(54) Title: PURE ETHYLENE OXIDE DISTILLATION PROCESS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ETHYLENOXID-REINDESTILLATION			
(57) Abstract <p>In a pure ethylene oxide distillation process, an aqueous mixture containing ethylene oxide, formaldehyde and at least 5 % by weight water is supplied via an inlet to a distillation device with at least one distillation column at a height above the column bottom of at least 8 theoretical stages. The ethylene oxide is removed at the head of the column and a mixture is obtained at the bottom of the column with less than 5 % by weight ethylene oxide.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>In einem Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation wird ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Destillationskolonne, eingeleitet, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 8 theoretischen Stufen erfolgt, das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-% Ethylenoxid enthält.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss d PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation

5

Die Erfindung betrifft Verfahren und eine Vorrichtung zur Ethylenoxid-Reindestillation.

Reines Ethylenoxid ist ein weltweit in Jahrestonnagen von mehreren Millionen
10 Tonnen hergestelltes Produkt. Der letzte Verfahrensschritt bei der Herstellung von reinem Ethylenoxid ist die Reindestillation. Dabei wird Ethylenoxid aus einer wäßrigen Lösung gewonnen.

Entscheidend bei der Reindestillation von Ethylenoxid ist, daß Aldehyde, insbesondere Formaldehyd und Acetaldehyd, die im Zulauf vorhanden sind, nicht ins
15 Reinprodukt gelangen. Die wichtigsten Gründe dafür, daß Formaldehyd bei der Reindestillation von Ethylenoxid abgetrennt werden muß, sind hohe Anforderungen an die Produktreinheit (häufig unter 10 ppm Gesamtaldehyd) und die Einführung neuer Katalysatoren, die zu höheren Konzentrationen an Formaldehyd im Zulauf führen.

20 Aus der GB-B 1,180,822 ist ein Verfahren zum Abtrennen von Formaldehyd aus einem ethylenoxidhaltigen, wäßrigen Gemisch bekannt. Der bei der Reindestillation erzielte Reinheitsgrad des Ethylenreinoxids hängt bei diesem Verfahren wesentlich von der Menge des als Waschwasser eingesetzten Frischwassers ab. Um niedrige Formaldehydgehalte im Reinoxid zu erzielen, müssen große
25 Waschwasserströme eingesetzt werden, wodurch sich die Abwasserfracht erhöht. Das Verfahren ist deshalb ungünstig.

Aus EP-B 0 322 323 ist ein Verfahren zum Abtrennen von Aldehydverunreinigungen aus Rohethylenoxid durch Destillation bekannt, bei dem das Rohethylenoxid in eine Kolonne mit 50 theoretischen Stufen auf Höhe der 30. Stufe von oben eingeleitet wird. Das Ethylenoxid wird als Kopfprodukt mit einem Gehalt von etwa 0,0015 bis 0,0020 Gew.-% Aldehydverunreinigungen erhalten. Der am Sumpf der Kolonne austretende Flüssigkeitsstrom weist das im Rohethylenoxid vorliegende Wasser und Ethylenoxid in der 0,15- bis 3-fachen Gewichtsmenge des Wassers auf — der Sumpf ist also nicht ethylenoxidfrei, was verfahrenstechnisch von Nachteil ist, da die Reindestillation in diesem Fall nur in Verbindung mit einer Glykolanlage wirtschaftlich betrieben werden kann. Der hohe Ethylenoxidgehalt im Sumpf hat ferner zur Folge, daß in der bei dem bekannten Verfahren verwendeten Kolonne zur Reindestillation von Ethylenoxid nur geringe Temperaturunterschiede zwischen Kopf und Sumpf auftreten.

Wegen der Nachteile bei den vorstehend genannten Verfahren zur Reindestillation von Ethylenoxid werden heutzutage üblicherweise Verfahren verwendet, bei denen das reine Ethylenoxid als Seitenabzugsstrom gewonnen wird: Aus der US 4,134,797 ist beispielsweise ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation bekannt, bei dem mit Aldehyden wie Formaldehyd und Acetaldehyd verunreinigtes Rohethylenoxid in einer Kolonne mittels Fraktionierung über mehrere Gas-Flüssig-Kontaktstufen aufgereinigt wird. Das Rohethylenoxid wird dabei in einer Höhe von vorzugsweise 1 bis 20 theoretischen Gas-Flüssig-Kontaktstufen in die Kolonne eingeleitet. Das Reinoxid mit einem Gehalt von im allgemeinen weniger als 20 ppm Formaldehyd wird als Seitenabzugsstrom gewonnen. Als Kopfprodukt wird ein ethylenoxidhaltiger, mit Formaldehyd angereicherter Strom erhalten. Die Nachteile dieses Verfahrens sind der hohe apparative Aufwand, die Vergrößerung der Menge des sicherheitstechnisch problematischen Ethylenreinoxids in der Kolonne und die Tatsache, daß Rohoxid nur teilweise in Reinoxid überführt wird (verunreinigtes Kopfprodukt).

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das in der Durchführung einfach ist und es zugleich ermöglicht, bei der Reindestillation von Ethylenoxid ein Produkt zu erzeugen, das weitgehend frei von Formaldehyd ist. Unter weitgehend frei ist hierbei beispielsweise zu verstehen, daß ausgehend
5 von einem Gehalt von ca. 50 ppm oder mehr im Zulauf das gewonnene gereinigte Ethylenoxid nur noch ca. 4 ppm oder weniger Formaldehyd enthält. Außerdem soll das Verfahren auch hohen sicherheitstechnischen Anforderungen genügen. Ferner soll es ohne Waschverfahrensschritte mit großen Abwassermengen zu einem hochgradig formaldehydfreien Ethylenoxid führen.

- 10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation gelöst, das den Schritt umfaßt, daß ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Destillationskolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem
15 Sumpf von mindestens 8, bevorzugt 12 bis 56 theoretischen Stufen, erfolgt, das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% Ethylenoxid enthält.

- Außerdem wird zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Vorrichtung bereitgestellt, umfassend eine Destillationskolonne mit einem Zulauf (1)
20 in einer Höhe über dem Sumpf (4) von mindestens 8 theoretischen Stufen bzw. im Falle einer Bodenkolonne von mindestens 12 Böden über dem Sumpf (4), einem Kopfabzug (3), wahlweise einem Seitenabzug (5), sowie flammensperrenden Packungen und wahlweise einem Zwischenverdampfer zwischen Zulauf (1)
25 und Sumpf (4).

In einer anderen Ausführungsform wird ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation bereitgestellt, das den Schritt umfaßt, daß ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser,

über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Packungs- oder Füllkörperkolonne mit einer spezifische Stoffaustauschfläche A , eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens x_{Min} (in m), die sich bei gegebener spezifischer Stoffaustauschfläche A (in m^2/m^3) aus der Gleichung

$$x_{Min} = 5,5 \text{ m} - A \cdot 0,006 \text{ m}^2 \text{ ergibt, erfolgt,}$$

das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.05 Gew.-% Ethylenoxid enthält.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation bereitgestellt, das den Schritt umfaßt, daß ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Bodenkolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 12. bevorzugt 16 bis 84 Böden erfolgt, das Ethylenoxid am Kopf entnommen und im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% Ethylenoxid enthält.

Das zugeführte Rohethylenoxid enthält Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% Wasser.

Bei allen genannten Ausführungsformen ist es besonders bevorzugt, wenn das Verfahren so geführt wird, daß das Sumpfgemisch weniger als 100 ppm Ethylenoxid enthält. Hierbei wie auch bei allen übrigen Angaben von ppm sind immer Masseteile gemeint. Bei niedrigen Konzentrationen an Ethylenoxid im Sumpf der Kolonne — weit überwiegend wäßriges Sumpfprodukt — liegt die Sumpftemperatur in der Kolonne weit über der Temperatur am Kopf der Kolonne, wo sich reines Ethylenoxid befindet. In der Kolonne gibt es dann oberhalb

des Sumpfes einen — räumlich engen — Bereich, in dem sich die Temperatur stark ändert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß der Zulauf zur Reindestillation deutlich oberhalb des Temperatursprungs über dem Sumpf in der Kolonne erfolgt. Die Einleitung des Rohethylenoxids erfolgt erfindungsge-
5 maß in einer Höhe von mindestens 8, bevorzugt 12 bis 56 theoretischen Stufen, oder von mindestens 12, bevorzugt 18 bis 84 Böden über dem Sumpf.

Falls bei der Trennung eine gepackte Kolonne oder eine Kolonne mit Füllkörpern eingesetzt wird, erfolgt die Einleitung des Rohethylenoxids in einer durch
10 die vorstehend genannte Gleichung in Abhängigkeit von der spezifischen Stoffaustauschfläche festgelegten Mindesthöhe x_{Min} ; bevorzugterweise erfolgt die Einleitung des wäßrigen Gemischs über den Zulauf in einer Höhe von $1,5 x_{\text{Min}}$ bis $7 x_{\text{Min}}$. Aus der Gleichung ergibt sich beispielsweise für eine spezifische Stoffaustauschfläche von $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ eine Mindesthöhe von 4 m, bevorzugt eine
15 Einleitungshöhe von 6 bis 28 m. Im Falle einer spezifischen Stoffaustauschfläche von $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ergibt sich eine Mindesteinleitungshöhe von 2,5 m, eine bevorzugte Einleitungshöhe von 3,75 m bis 17,5 m.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Einleitung des Rohethylenoxids auch über mehrere Zufuhrleitungen erfolgen. Die unterste der mehreren Zufuhr-
20 leitungen befindet sich dabei vorzugsweise in dem vorstehend genannten erfindungsgemäßen Abstand vom Sumpf. Das Verfahren kann auch derart durchgeführt werden, daß mehr als eine Kolonne eingesetzt wird. Zwischen der Stelle bzw. den Stellen der Zufuhr des Rohethylenoxids und dem Sumpf wird dabei vorzugsweise der erfindungsgemäße Mindestabstand eingehalten.

25 Im zulaufenden wäßrigen Gemisch liegt der Formaldehyd überwiegend in Form von Methylenglykol vor, der in einer Gleichgewichtsreaktion mit Wasser gebildet wird. Durch die erfindungsgemäße Einleitung des wäßrigen Gemischs in die

Destillationseinrichtung in einem bestimmten — wie vorstehend definiert — (Mindest)abstand vom Sumpf wird die Zone zwischen dem Zulauf und dem Sumpf der Kolonne erfindungsgemäß so lang, daß monomerer Formaldehyd, der im Sumpf aufgrund der hohen Temperaturen infolge des bei hohen Temperaturen auf der Seite des monomeren Formaldehyds liegenden Gleichgewichts freigesetzt wird, von dem im Gegenstrom laufenden Zulaufstrom wieder absorbiert wird.

Zusätzlich ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen, daß Reste von Formaldehyd, die trotz der oben beschriebenen Maßnahme in den Verstärkerteil der Kolonne gelangen, durch die Zuleitung eines kleinen Wasserstroms in den Verstärkerteil der Kolonne ausgewaschen werden; d.h. daß in einer Höhe von mindestens 1 theoretischen Stufe bzw. Boden, bevorzugt 3 bis 20 theoretischen Stufen bzw. Böden, oberhalb des Zulaufs des wäßrigen Gemischs, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und die genannte Mindestmenge an Wasser, zusätzlich ein weiteres Gemisch, hauptsächlich enthaltend Wasser oder im wesentlichen Wasser allein, über eine Zufuhrleitung eingeleitet wird. Ausreichend sind dabei Zufuhrwerte von etwa 0,02 für das Verhältnis Masse Wasser / Masse aufsteigender Gasstrom. Die Absorption des im Sumpf freigesetzten monomeren Formaldehyds erfolgt vorzugsweise noch im Abtriebsteil der Reindestillation durch den vorstehend erwähnten, wasserhaltigen weiteren Zulaufstrom. Reste von monomerem Formaldehyd, die in den Verstärkerteil gelangen, werden also durch das Zusatzwasser ausgewaschen.

Die anliegende Zeichnung zeigt

in Fig. 1 eine bevorzugte Ausführungsform der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Vorrichtung.

- Dabei ist eine Ausführungsform dargestellt, bei der das Verfahren in einer einzigen Kolonne verwirklicht ist. Zwischen der Stelle der Zufuhr (1) des Rohethylenoxids, das Wasser, Acetaldehyd und Formaldehyd enthält, und dem Sumpf (4) aus Wasser, Acetaldehyd und Formaldehyd ist der erfindungsgemäße Mindestabstand — wie vorstehend ausgeführt — eingehalten. Bei der bevorzugten Ausführungsform gemäß Fig. 1 erfolgt die Zufuhr des weiteren wäßrigen Gemischs, vorzugsweise Wasser, das der Absorption von Resten von monomerem Formaldehyd dient, an der mit (2) gekennzeichneten Stelle. Das Produkt — das Ethylenreinoxid — wird über Kopf (3) abgezogen.
- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein weitgehend formaldehydfreies Produkt am Kopf der Kolonne abgezogen. Zwischen dem Zulauf (1) und dem Sumpfabzug (4) befindet sich in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Seitenabzug (5), über den ein Strom aus Ethylenoxid, Wasser, Acetaldehyd und Formaldehyd entnommen wird, der gegenüber dem Zulauf an Acetaldehyd
- 15 angereichert ist. Aus Gründen der Senkung der Betriebskosten wird in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zwischen dem Zulauf (1) und dem Sumpfabzug (4) ein Zwischenverdampfer vorgesehen, in den Wärme bei niedrigerer Temperatur als im Sumpfverdampfer eingetragen wird. Ferner werden in einer ganz besonders bevorzug-
- 20 ten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens aus Sicherheitsgründen flammensperrende Packungen, wie sie beispielsweise in der WO 97/19069 beschrieben sind, zum Erreichen der Trennwirkung in der Kolonne bzw. an den Zuläufen und/oder Abzügen verwendet. Typische Werte für die Konzentration von Formaldehyd im Produkt liegen unter 1 bis 2 ppm.

Beispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde durch einen Betriebsversuch in einer Ethylenoxid-Anlage [Standort: Ludwigshafen] überprüft. Dabei wurde bei Formaldehydkonzentrationen im Zulauf von etwa 170 ppm eine Formaldehyd-
5 konzentration im Kopfprodukt von 2 ppm erreicht.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation, umfassend den Schritt, daß
- ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Destillationskolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 8 theoretischen Stufen, erfolgt,
 - 10 - das Ethylenoxid am Kopf entnommen und
 - im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-% Ethylenoxid enthält.
2. Verfahren zur Ethylenoxid-Reindestillation, umfassend den Schritt, daß
- 15 - ein wäßriges Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Packungs- oder Füllkörperkolonne mit einer spezifischen Stoffaustauschfläche A eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens x_{Min} (in m), die sich bei ge-
 - 20 gebener spezifischer Stoffaustauschfläche A (in m^2/m^3) aus der Gleichung
- $$x_{Min} = 5,5 m - A \cdot 0,006 m^2 \text{ ergibt, erfolgt,}$$
- das Ethylenoxid am Kopf entnommen und
 - im Sumpf ein Gemisch erhalten wird, das weniger als 5 Gew.-% Ethylen-
 - 25 oxid enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Einleitung des wäßrigen Gemischs über den Zulauf in einer Höhe von $1,5 \times_{\text{Min}}$ bis $7 \times_{\text{Min}}$ erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die spezifische Stoffaustauschfläche A im Bereich von $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bis $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ liegt.
5. 5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das wäßrige Gemisch, enthaltend Ethylenoxid, Formaldehyd und mindestens 5 Gew.-% Wasser, über einen Zulauf in eine Destillationseinrichtung, umfassend mindestens eine Bodenkolonne, eingeleitet wird, wobei die Einleitung in einer Höhe über dem Sumpf von mindestens 12 Böden erfolgt.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, des weiteren umfassend den Schritt, daß in einer Höhe von mindestens 1 theoretischen Stufe bzw. Boden oberhalb des Zulaufs des wäßrigen Gemischs zusätzlich ein weiteres Gemisch, hauptsächlich enthaltend Wasser, über eine Zufuhrleitung eingeleitet wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei in der Destillationseinrichtung flammensperrende Packungen eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei eine Destillationseinrichtung eingesetzt wird, bei der zwischen dem Zulauf und dem Sumpf ein Seitenabzug angebracht ist, über den ein Gemisch entnommen wird, das
20 gegenüber dem zulaufenden wäßrigen Gemisch an Acetaldehyd angereichert ist.⁹
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei eine Destillationseinrichtung verwendet wird, bei der sich zwischen dem Zulauf und dem Sumpf ein Zwischenverdampfer befindet.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 oder 9, umfassend eine Destillationskolonne mit einem Zulauf (1) in einer Höhe über dem Sumpf (4) von mindestens 8 theoretischen Stufen bzw. bei einer Bodenkolonne von mindestens 12 Böden über dem Sumpf, einem Kopfabzug (3), wahlweise einem Seitenabzug (5), sowie flammensperrenden Packungen und wahlweise einem Zwischenverdampfer zwischen Zulauf (1) und Sumpf (4).



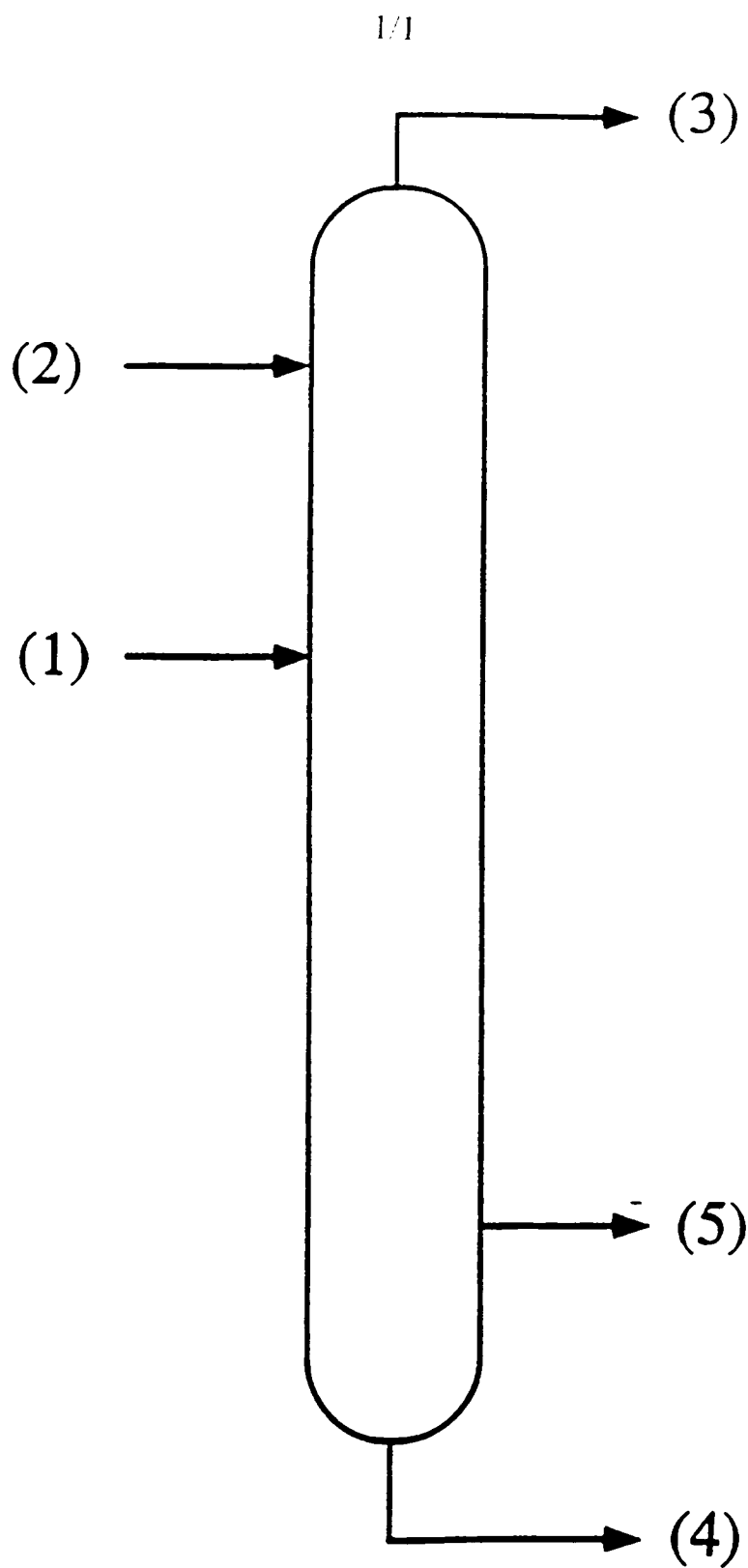


Fig. 1

510 Rec'd PCT/PTO 2 1 JUL 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/00480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 007D301/32 B01D3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 007D B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	EP 0 322 323 A (ATOCHEM ELF SA) 28 June 1989 cited in the application see the whole document ---	1-10
X, Y	US 5 529 667 A (COFFEY FREYLON B) 25 June 1996 see figure 3 ---	1-10
X, Y	US 3 418 338 A (GILMAN HAROLD ET AL) 24 December 1968 cited in the application see the whole document ---	1-10
X, Y	FR 2 317 296 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 4 February 1977 see page 5, line 30 - line 36 ---	1-10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

*** Special categories of cited documents**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1998

Date of mailing of the international search report

14/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340 2040, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340 3016

Authorized officer

Steendijk, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/00480

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	US 3 265 593 A (LEIS ET AL.) 9 August 1966 see the whole document ---	1-10
A	BESSLING B ET AL: "ETHYLENOXID-REINDESTILLATION: DURCH EINE GANZHEITLICHE BETRACHTUNGSWEISE ZU EINEM INTEGRIERTEN VERFAHRENS- UND SICHERHEITSKONZEPT" CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK, vol. 67, no. 12, 1 December 1995, pages 1614-1618, XP000542505 see the whole document ---	7
P,X	WO 97 19069 A (BASF AG ;BESSLING BERND (DE); ZECK SEBASTIAN (DE); PLUECKHAN JUERG) 29 May 1997 see the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT EP 98/00480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0322323 A	28-06-89	FR 2624859 A	23-06-89
		CA 1333266 A	29-11-94
		CN 1034540 A,B	09-08-89
		DE 3879142 A	15-04-93
		ES 2009732 T	01-08-94
		JP 1203375 A	16-08-89
		JP 1905312 C	08-02-95
		JP 6029274 B	20-04-94
		KR 9402256 B	19-03-94
		SU 1776258 A	15-11-92
		US 4966657 A	30-10-90
US 5529667 A	25-06-96	WO 9616953 A	06-06-96
US 3418338 A	24-12-68	BE 694229 A	17-08-67
		CH 471109 A	15-04-69
		DE 1618496 A	01-04-71
		ES 337356 A	16-02-68
		FR 1523243 A	23-08-68
		GB 1180822 A	11-02-70
		LU 53034 A	15-10-68
		NL 6701843 A,B	29-08-67
		SE 360075 B	17-09-73
FR 2317296 A	04-02-77	GB 1489858 A	26-10-77
		US 4033617 A	05-07-77
US 3265593 A	09-08-66	NONE	
WO 9719069 A	29-05-97	DE 19542829 A	22-05-97
		AU 7565096 A	11-06-97



A KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D301/32 B01D3/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,Y	EP 0 322 323 A (ATOCHEM ELF SA) 28. Juni 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
X,Y	US 5 529 667 A (COFFEY FREYLON B) 25. Juni 1996 siehe Abbildung 3 ---	1-10
X,Y	US 3 418 338 A (GILMAN HAROLD ET AL) 24. Dezember 1968 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
X,Y	FR 2 317 296 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 4. Februar 1977 siehe Seite 5. Zeile 30 - Zeile 36 ---	1-10
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelieft)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040 Te. 31 651 eppn
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steendijk, M

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X.Y	US 3 265 593 A (LEIS ET AL.) 9. August 1966 siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	BESSLING B ET AL: "ETHYLENOXID-REINDESTILLATION: DURCH EINE GANZHEITLICHE BETRACHTUNGSWEISE ZU EINEM INTEGRIERTEN VERFAHRENS- UND SICHERHEITSKONZEPT" CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK. Bd. 67, Nr. 12, 1. Dezember 1995. Seiten 1614-1618, XP000542505 siehe das ganze Dokument ---	7
P.X	WO 97 19069 A (BASF AG ; BESSLING BERND (DE); ZECK SEBASTIAN (DE); PLUECKHAN JUERG) 29. Mai 1997 siehe das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Antrag zur Veröffentlichung in der deutschen Patentfamilie

PCT EP 93/00480

Im Recherchenbericht angefundenes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0322323 A	28-06-89	FR 2624859 A CA 1333266 A CN 1034540 A, B DE 3879142 A ES 2009732 T JP 1203375 A JP 1905312 C JP 6029274 B KR 9402256 B SU 1776258 A US 4966657 A	23-06-89 29-11-94 09-08-89 15-04-93 01-08-94 16-08-89 08-02-95 20-04-94 19-03-94 15-11-92 30-10-90
US 5529667 A	25-06-96	WO 9616953 A	06-06-96
US 3418338 A	24-12-68	BE 694229 A CH 471109 A DE 1618496 A ES 337356 A FR 1523243 A GB 1180822 A LU 53034 A NL 6701843 A, B SE 360075 B	17-08-67 15-04-69 01-04-71 16-02-68 23-08-68 11-02-70 15-10-68 29-08-67 17-09-73
FR 2317296 A	04-02-77	GB 1489858 A US 4033617 A	26-10-77 05-07-77
US 3265593 A	09-08-66	KEINE	
WO 9719069 A	29-05-97	DE 19542829 A AU 7565096 A	22-05-97 11-06-97

